

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-338723

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

C08F285/00
C08L 33/10
C08L 51/00

(21)Application number : 09-150786

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1997

(72)Inventor : NAKAUCHI JUN
UNO HIROBUMI

(54) MULTILAYER-STRUCTURED ACRYLIC POLYMER AND A METACRYLIC RESIN COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer capable of improving the falling-ball strength and falling-sinker strength and impact resistance whitening property, transparency, etc., of a metacrylic resin composition using a multilayer acrylic polymer, by including the acrylic polymer having a specific composition and morphological characteristics.

SOLUTION: This polymer is obtained by comprising (A) the innermost layer polymer obtained by subjecting a monomer mixture of an alkyl methacrylate and another polymer, and a multifunctional monomer to polymerization, (B) the intermediate layer polymer obtained by subjecting a monomer mixture of an alkyl acrylate, an aromatic vinyl monomer and another monomer, and a multifunctional monomer to polymerization in the presence of the component A and (C) the outermost layer polymer obtained by subjecting a mixture of an alkyl methacrylate, an alkyl acrylate and another monomer to polymerization, wherein, the mean complete coating rate (%) expressed by $[\text{the minimum thickness of the intermediate} \div \text{the maximum thickness}] \times 100(\%)$ is >30%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3198075

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338723

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 285/00

C 0 8 F 285/00

C 0 8 L 33/10

C 0 8 L 33/10

51/00

51/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-150786

(22) 出願日 平成9年(1997)6月9日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 中内 純

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 宇野 博文

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 多層構造アクリル重合体、およびそれを用いたメタクリル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 メタクリル樹脂組成物の落球・落錘強度、耐衝撃白化性、透明性等を向上させる多層構造アクリル系重合体を提供する。

【解決手段】 C1-4アルキルメタクリレート、C1-8アルキルアクリレート等から得た最内層重合体(A)、C1-8アルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体等ら得た中間層重合体(B)、C1-4アルキルメタクリレート、C1-8アルキルアクリレート等から得た最外層重合体(C)を含み、完全被覆率「[中間層の最小厚み÷中間層の最大厚み]×100」の平均値が30%以上である多層構造アクリル系重合体；およびこれを含むメタクリル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体または単量体混合物100重量部と、多官能単量体0.1～10重量部との混合物を重合して得られる最内層重合体(A)、
最内層重合体(A)の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体混合物100重量部と、多官能単量体0.1～5重量部との混合物を重合して得られる中間層重合体(B)、並びに、
最内層重合体(A)および中間層重合体(B)を含んで成る重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～100重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～50重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体または単量体混合物を重合して得られる最外層重合体(C)を含んで成り、下式

完全被覆率= [中間層の最小厚み÷中間層の最大厚み]
×100 (%)

で示す完全被覆率の平均値が30%以上であることを特徴とする多層構造アクリル系重合体。

【請求項2】 最内層重合体(A)と中間層重合体(B)の重量比[(A)/(B)]が30/70～50/50である請求項1記載の多層構造アクリル系重合体。

【請求項3】 下式
グラフト率= [中間層段階までの重合体に化学結合している最外層重合体の重量÷中間層段階までの重合体の重量] ×100 (%)

で示すグラフト率が20～60%である請求項1または2記載の多層構造アクリル系重合体。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の多層構造アクリル系重合体5～95重量%と、メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル樹脂95～5重量%とを含んで成るメタクリル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、落球・落錘衝撃強度、耐衝撃白化性、透明性に優れた多層構造アクリル系重合体、およびそれを用いたメタクリル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】メタクリル樹脂は、透明性、耐候性、成形加工性等に優れており、自動車用部品、照明用品、各種パネル等に用いられている。しかし、一般にメタクリル樹脂は耐衝撃性が十分でないので、従来より耐衝撃性

を改良するための多くの提案が為されている。

【0003】例えば特公昭55-27576号公報では、特定の硬質-軟質-硬質の三段階を基本構造とする多段階重合体を添加することにより、メタクリル樹脂等の硬質樹脂の耐衝撃性を向上させることが提案されている。また、特公平5-88903号公報では、耐衝撃性、透明性、ヘイズの温度依存性の改良を目的に、特定の構造、特性を持つ硬質-軟質-硬質の重合体を含む熱可塑性アクリル樹脂組成物が提案されている。また、特開昭62-230841号公報では、半軟質-軟質-硬質の三段階の構造の多層構造グラフト重合体で、透明性、光沢、剛性と耐衝撃性のバランスを改良することが提案されている。さらに、特開平6-93056号公報では、硬質-軟質-硬質の乳化重合体においてエラストマー層の構成成分としてアリアルアルキル(メタ)アクリレートをスチロール(スチレン)の代わりに用いることで硬質核とエラストマー層の分離を鮮鋭化し、アイゾット衝撃強度、耐衝撃白化性を改良する方法が提案されている。

【0004】しかし、これらの提案でいう耐衝撃性は、もっぱらノッチ(切り欠き)を有する試験片の衝撃強度(アイゾット衝撃強度)である。すなわち、コーナー等がある複雑な形状の成形品の耐衝撃性の評価方法としては一般的ではあるが、例えば、看板や各種カバー等の主に平板で用いられる場合の耐衝撃性の指標である落球・落錘衝撃強度に関しては特に検討しておらず、改良の余地があった。

【0005】また特公昭60-11970号公報では、特定の硬質-軟質-硬質の三層構造の各層間に特定の中間層を設け、かつ特定の粒径とすることで、また特公昭60-17406号公報では、特定の硬質-軟質-硬質の三層構造の第3層の分子量をコントロールすることで、落錘衝撃強度、耐溶剤性等を向上させる方法が提案されているが、それらの改良の程度は大きくなく、依然改良の余地があった。

【0006】さらに、特開平5-17654号公報では、半軟質-軟質-硬質の三段階の構造の多層構造グラフト重合体を製造するにあたり、第2層が特定の重合転化率の時点で第3層の添加・重合を開始することで、光沢、透明性、落錘衝撃強度、加工性を改良する方法が提案されている。しかし、この提案においても、透明性、落錘衝撃強度は十分でなく、耐衝撃白化性も改良の余地が残されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性樹脂組成物の落球・落錘強度、耐衝撃白化性、透明性等を向上させる多層構造アクリル系重合体、および、この多層構造アクリル系重合体を含むメタクリル樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定の組成から成り、かつ特定の形態的特徴を有する多層構造アクリル系重合体によって上記課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の要旨は、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体または単量体混合物100重量部と、多官能単量体0.1～10重量部との混合物を重合して得られる最内層重合体(A)、最内層重合体(A)の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体混合物100重量部と、多官能単量体0.1～5重量部との混合物を重合して得られる中間層重合体(B)、並びに、最内層重合体(A)および中間層重合体(B)を含んで成る重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～100重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～50重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体または単量体混合物を重合して得られる最外層重合体(C)を含んで成り、下式

完全被覆率＝[中間層の最小厚み÷中間層の最大厚み]×100(%)

で示す完全被覆率の平均値が30%以上であることを特徴とする多層構造アクリル系重合体にある。

【0010】更に本発明の要旨は、上記多層構造アクリル系重合体5～95重量%と、メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル樹脂95～5重量%とを含んで成るメタクリル樹脂組成物にある。

【0011】本発明の多層構造アクリル系重合体は、上述の通り、構造が厳密に制御されたものであり、特にこの構造は、最内層を被覆する中間層の被覆の均一性と、耐衝撃性、耐衝撃白化性および透明性との関係に着目して制御されたものである。特に本発明は、この中間層の被覆の均一性の基準として完全被覆率を規定し、この値が30%以上の場合、耐衝撃性（特に落球・落錘衝撃強度）が飛躍的に向上し、かつ耐衝撃白化性、透明性も改善されるという作用効果に基づいている。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0013】最内層重合体(A)は、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100重量%、好ましくは40～95重量%、より好ましくは50～70重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60重量%、好ましくは4～59重量

%、より好ましくは20～50重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体または単量体混合物100重量部と、多官能単量体0.1～10重量部、好ましくは1～5重量部との混合物を重合して得たものである。組成を上述の各範囲内にすることにより、優れた落球・落錘衝撃強度、耐衝撃白化性、透明性が得られる。

【0014】ここで用いられるアルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート等が挙げられる。アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。その他の共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等の非アルキルメタクリレート、およびそれらに対応した非アルキルアクリレート等が挙げられる。特に、芳香族ビニル単量体は完全被覆率を向上させる効果があるので、好ましくは1～10重量%、より好ましくは3～7重量%用いることが有利である。

【0015】また、多官能単量体は、それが有する複数の官能基の反応性が実質的に全て等しく、主に層内の架橋を形成せしめる架橋性多官能単量体と、それが有する複数の官能基の内少なくとも一つが他と反応性が異なり、その反応性の差のため層間の化学結合を有効に形成せしめるグラフト結合性多官能単量体とに大別される。多官能単量体全体としての使用量は前述の通りであるが、両者の重量比[架橋性多官能単量体/グラフト結合性多官能単量体]は、1/10～20/1が好ましく、1/1～10/1がより好ましい。架橋性多官能単量体としては、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアクリル酸またはメタクリル酸のジエステル、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。グラフト結合性多官能単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のアリル、メタクリルまたはクロチルエステル等が挙げられる。

【0016】中間層重合体(B)は、上述した最内層重合体(A)の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート70～90重量%、好ましくは75～85重量%、より好ましくは80～85重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%、好ましくは15～25重量%、より好ましくは15～20重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体混合物100重量部と、多官能単量体0.1～5重

量部、好ましくは0.5～4重量部、より好ましくは1～3重量部との混合物を重合して得たものである。この中間層重合体(B)に用いられる単量体或多官能単量体として、先に挙げた最内層重合体(A)に用いる単量体或多官能単量体の例と同様のものを使用できる。重量比[架橋性多官能単量体/グラフト結合性多官能単量体]は1/30～10/1が好ましく、1/20～2/1がより好ましい。

【0017】最外層重合体(C)は、上述した最内層重合体(A)および中間層重合体(B)を含んで成る重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～100重量%、好ましくは80～99重量%、より好ましくは90～97重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～50重量%、好ましくは1～20重量%、より好ましくは3～10重量%、およびその他の共重合可能な単量体0～20重量%から成る単量体または単量体混合物を重合して得たものである。この最外層重合体(C)に用いられる単量体として、先に挙げた最内層重合体(A)に用いる単量体の例と同様のものを使用できる。また、マトリックス樹脂との相容性、流動性、耐衝撃性等を良好にするためにアルキルメルカプタン等の連鎖移動剤を用いることが望ましい。アルキルメルカプタンとしては、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が挙げられ、最外層重合体(C)に用いられる単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.1～2重量部、より好ましくは0.2～0.8重量部用いる。

【0018】本発明の多層構造アクリル系重合体は、最内層重合体(A)、中間層重合体(B)、最外層重合体(C)の三層を含んで成り、最内層重合体(A)と中間層重合体(B)の重量比[(A)/(B)]は30/70～60/40であることが好ましく、30/70～50/50であることがより好ましい。中間層重合体

(B)に対する最内層重合体(A)の比率が小さ過ぎると、完全被覆率の平均値を30%以上に制御することが難しくなることも相まって、透明性、耐衝撃白化性に劣るとともに、落球・落錘衝撃強度も低下する。また、この比率が大き過ぎると、軟質中間層の割合が低下し、やはり落球・落錘衝撃強度が低下する。

【0019】最外層重合体(C)は、中間層段階までの重合体に化学結合する重合体成分と化学結合していない重合体成分(フリーポリマー)とからなる。最外層に用いる連鎖移動剤、中間層に用いるグラフト結合性多官能単量体、重合条件等により、中間層段階までの重合体に化学結合する最外層重合体の比率をコントロールできる。相容性、流動性、耐衝撃性の観点から、下式

$$\text{グラフト率} = \left[\frac{\text{中間層段階までの重合体に化学結合している最外層重合体の重量}}{\text{中間層段階までの重合体の重量}} \right] \times 100 (\%)$$

で示されるグラフト率を、20～60%に調節することが好ましく、25～45%に調節することがより好ましい。グラフト率が小さ過ぎると落球・落錘衝撃強度、耐衝撃白化性に劣り、またグラフト率が大き過ぎると落球・落錘衝撃強度に劣るので好ましくない。なお、この式中、[中間層段階までの重合体に化学結合している最外層重合体の重量]は、多層構造アクリル系重合体中の全最外層重合体(C)の重量から、アセトン等の溶剤によって抽出できる最外層重合体の重量を差し引くことにより求めることができる。

【0020】本発明の最も重要な特徴の一つは、下式

$$\text{完全被覆率} = \left[\frac{\text{中間層の最小厚み}}{\text{中間層の最大厚み}} \right] \times 100 (\%)$$

で示す完全被覆率の平均値が30%以上、好ましくは40%以上である点である。このような基準を採用し、この値を上記範囲とすれば、耐衝撃性(特に落球・落錘衝撃強度)が飛躍的に向上し、かつ耐衝撃白化性、透明性が改善されるのであり、このことは、本発明者らが初めて見出したものである。

【0021】最内層を取り巻く中間層の被覆状態は、多層構造アクリル系重合体を四酸化ルテニウムで染色されない硬質メタクリル樹脂等と溶融混練、成形して得た成形品の切片を四酸化ルテニウムで染色することにより、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察、評価できる。すなわち完全被覆率を求める場合は、この成形品の切片を0.5重量%四酸化ルテニウム水溶液に12時間浸漬することにより染色を行い、ミクロトームを用いて約70nmの厚みの薄片にし、TEMで適当な倍率で写真撮影し、この写真から中間層の最小厚みと最大厚みを実測し、完全被覆率を算出すればよい。この場合、写真の鮮明度と厚み測定との誤差を考慮して、写真の倍率は7万倍を標準倍率とし、3.5万倍～10万倍、好ましくは5万倍～8万倍とするのが良い。また、厚みを測定する多層構造アクリル系重合体粒子の個数は200個以上を無作為に選び、それぞれの完全被覆率の平均値を求める。ただし、最内層が認められない粒子、最内層と中間層の境界、および中間層と最外層の境界が不鮮明な粒子については除外すべきである。

【0022】完全被覆率の平均値を30%以上にするためには、単量体や乳化剤の添加方法、重合開始剤の種類や量などを適切に選択すればよい。例えば、最内層重合体(A)を構成するための単量体(多官能単量体も含む。以下同様)については、全単量体の重量の好ましくは1/20～1/3、より好ましくは1/10～1/4を乳化剤とともにあらかじめ反応系中に添加して重合を行い、その後残りの単量体と乳化剤の混合物を、水に対する添加単量体濃度の増加率で好ましくは15重量%/時間以下、より好ましくは10重量%/時間以下の速度で連続的に添加して重合を行い、中間層重合体(B)を構成するための単量体(多官能単量体も含む。以下同様)

については、全単量体を、水に対する添加単量体濃度の増加率で好ましくは10重量%/時間以下、より好ましくは7重量%/時間以下、特に好ましくは5重量%/時間以下の速度で連続的に添加するとよい。

【0023】また完全被覆率の平均値を30%以上にするためには、例えば、中間層の重合に用いる重合開始剤として、下記方法で求められるW/O分配係数が好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上である有機過酸化物、過硫酸塩、過硼酸塩を使用するとよい。この重合開始剤の使用量は、中間層重合体(B)を構成するための全単量体100重量部に対して、0.1~0.5重量部が好ましく、0.2~0.4重量部がより好ましい。

【0024】このW/O分配係数は、重合開始剤を5重量%の濃度になるようスチレンに溶解あるいは分散させ、このスチレン溶液(または分散液)2ccと水20ccを混合し、室温下で4時間振とうし、40分遠心分離し、両層中の重合開始剤の濃度をヨード滴定法、ガスクロマトグラフィー等の公知の方法で求め、下式

$$W/O \text{ 分配係数} = \frac{\text{水層中の重合開始剤濃度}}{\text{スチレン層中の重合開始剤濃度}}$$
により算出する。

【0025】本発明の多層構造アクリル系重合体は、例えば、公知の乳化重合法等により製造できる。この製造方法の好適な例を以下に示す。

【0026】反応容器に脱イオン水、必要があれば乳化剤を加えた後、最内層重合体(A)を構成するための各成分を添加し重合することにより、最内層重合体(A)から成る分散粒子を含むラテックスを得る。次に、このラテックスの存在下に、中間層重合体(B)を構成するための各成分を添加して重合を行うことにより、最内層重合体(A)から成る分散粒子の周りに中間層重合体(B)から成る殻を形成する。続いて、このラテックスの存在下に、最外層重合体(C)を構成するための各成分を添加して重合を行うことにより、分散粒子の周りにさらに最外層重合体(C)から成る最外殻を形成し、所望の多層構造アクリル系重合体が得られる。

【0027】重合温度は、用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、40~120℃が好ましく、60~95℃がより好ましい。重合開始剤の添加方法は、水相、単量体相の何れか片方または双方に添加する方法を用いることができる。

【0028】乳化剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤等が使用できるが、特にアニオン系界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼ

ンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩；等が挙げられる。

【0029】多層構造アクリル系重合体の平均粒子径は特に限定されないが、中間層まで重合した段階で0.05~0.5μmが好ましく、0.2~0.35μmがより好ましい。

【0030】乳化重合法によって得られたポリマーラテックスには、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等の公知の凝固法を用いることができる。酸凝固法には、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸；酢酸等の有機酸；等を使用できる。塩凝固法には、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩；酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩；等を使用できる。凝固した重合体は、さらに洗浄、脱水、乾燥すればよい。

【0031】以上説明した本発明の多層構造アクリル系重合体は、特に、メタクリル樹脂組成物等の熱可塑性樹脂組成物に混合して用いる用途に有用である。

【0032】特に、本発明のメタクリル樹脂組成物は、本発明の多層構造アクリル系重合体5~95重量%と、メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル樹脂95~5重量%とを含んで成るものである。かかるメタクリル樹脂組成物は、耐衝撃性(特に落球・落錘衝撃強度)、耐衝撃白化性、透明性に優れたものとなる。また、多層構造アクリル系重合体と硬質メタクリル樹脂の比率が上記範囲を逸脱すると、耐衝撃性、耐衝撃白化性、透明性が劣ったものとなる。

【0033】このメタクリル樹脂組成物に用いる硬質メタクリル樹脂としては、メタクリル酸メチル単位を主たる繰返し単位として含むものが好ましい。具体的には、メタクリル酸メチル単位の比率が50重量%以上であることが好ましく、この場合は透明性や耐候性の点で優れたものとなる。

【0034】多層構造アクリル系重合体と硬質メタクリル樹脂を混合する方法は特に限定されないが、熔融混合する方法が好ましい。必要があれば、熔融混合に先立って、ヒンダードフェノール系、フォスファイト系、チオエーテル系等の酸化防止剤；ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、有機ニッケル系等の光安定剤；あるいは、滑剤、可塑剤、染料、充填剤等を適宜加え、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等で混合した後、ミキシングロー、スクリー型押出機等を用いて150~300℃で熔融混練するとよい。

【0035】かくして得られた本発明のメタクリル樹脂組成物を、押出成形機、射出成形機等により成形することにより、耐衝撃性、耐衝撃白化性、透明性に優れ、ヘイズの温度依存性の小さい成形品が得られる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。実施例において、特記の無い限り「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0037】また、実施例において、各略号は以下の化合物を示す。

MMA：メチルメタクリレート

MA：メチルアクリレート

BA：n-ブチルアクリレート

AMA：アリルメタクリレート

DAM：ジアリルマレート

St：スチレン

EDMA：エチレングリコールジメタクリレート

BDMA：1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート

n-OM：n-オクチルメルカプタン

t-DM：t-ドデシルメルカプタン

KPS：過硫酸カリウム

CHP：クメンハイドロパーオキシド

t-HH：t-ヘキシルハイドロパーオキシド

DBP：ジ-tert-ブチルパーオキシド

EDTA・2Na：エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム2水和物

SFS：ソディウムフォルムアルデヒドスルホキシレート

乳化剤(1)：モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%とジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物。

【0038】また、実施例に示した諸特性の測定は下記方法に従って実施した。

【0039】<落錘衝撃試験>日精樹脂製PS60E9 ASE射出成形機を用い、シリンダー温度260℃で寸法110×110×3.5mmの試験片を作製し、島津製作所製高速衝撃試験機HTM-1(タッパ直径：1/2インチ、撃座内径：40mm、タッパ移動速度：4.4m/秒)で試験を行い、5枚の試験の最大荷重点までのエネルギーの平均値を落錘衝撃強度とした。

【0040】<衝撃白化試験>日立造船産業製SHT45-B押出機を用い、シリンダー温度250℃で作製した厚み3mmの押出板を150×150mmの寸法に切断して試験片とし、535gの鉄球を2mの高さから試験片の上に落とした後の白化の程度を目視で比較した

[耐衝撃白化性：良◎>○>×>××悪]。

【0041】<ヘイズの測定>日精樹脂製PS60E9 ASE射出成形機を用い、シリンダー温度260℃で100×50×2mmの試験片を作製し、ASTM-D1003に基づいて測定した。

【0042】<完全被覆率の測定>日精樹脂製PS60

E9 ASE射出成形機を用い、シリンダー温度260℃で100×50×2mmの試験片を作製し、適当な大きさに切り出した後、切片を0.5重量%四酸化ルテニウム水溶液に室温下、12時間浸漬することにより染色を行い、ミクロトームを用いて約70nmの厚みの薄片にし、透過型電子顕微鏡(TEM)で7万倍で写真撮影し、この写真から最内層と中間層、中間層と最外層の境界が明瞭な粒子200個を無作為に選び、中間層の最小厚みと最大厚みを実測して各完全被覆率を算出し、その平均値を求めた。

【0043】<グラフト率の測定>凝固、乾燥して得た多層構造アクリル重合体の粉末を約1g精秤し、アセトン50ml中で6時間還流し、日立工機製高速冷却遠心機CR22を用いて14000rpmで30分遠心分離/30分振とうを2回繰り返す、再度30分遠心分離し、その後アセトン不溶部を分離乾燥し、下式
グラフト率 = $\frac{(W1 - W0 \times R)}{(W0 \times R)} \times 100 (\%)$

[W0は試料の重量(g)、W1はアセトン不溶部の重量(g)、Rは多層構造アクリル重合体全体に占める(最内層+中間層)の重量比]によりグラフト率を求めた。

【0044】<参考例1：CHP、t-HHのW/O分配係数の測定>重合開始剤CHP、t-HHを5重量%の濃度になるようスチレンに溶解させ、このスチレン溶液2ccと水20ccを混合し、室温下、4時間振とうし、40分遠心分離し、両層中の重合開始剤の濃度をヨード滴定法により測定した。具体的には、300mlの冷却管付きフラスコにイソプロピルアルコール30ml、氷酢酸飽和水溶液2ml、ヨウ化カリウム飽和水溶液2mlを取り、さらに試料約0.1gを精秤して加え、冷却管をつけ、熱板上で緩やかに3分沸騰させ、直ちにN/10チオ硫酸ナトリウム溶液でヨードの色が消失するまで滴定し、濃度を求めた。

【0045】この両層中の重合開始剤の濃度から、次式
W/O分配係数 = 水層中の重合開始剤濃度 ÷ スチレン層中の重合開始剤濃度
に従いW/O分配係数を算出した。結果を下記表1に示す。

【0046】

【表1】

表 1

	W/O分配係数
CHP	0.02
t-HH	0.06

<参考例2：DBPのW/O分配係数の測定>島津製作所製ガスクロマトグラフGC-8APFを用いてガスク

ロマトグラフィー法により濃度測定を行ったこと以外は、参考例1と同じ操作でDBPのW/O分配係数を求めた。このW/O分配係数は0.00であった。

【0047】<参考例3：KPSのW/O分配係数の測定>KPSはスチレンには実質的に不溶であり（溶解度0.1%以下）、水への溶解度が室温で30%以上であるので、KPSのW/O分配係数は20以上であるとした。

【0048】<実施例1>還流冷却器付き反応容器に、イオン交換水300部、炭酸ナトリウム0.09部、ほう酸0.9部を加え、80℃に昇温した後、下記表2に記載の単量体混合物（a-1）〔以下、参照番号を付した単量体混合物は、同様に下記表2に記載のものである〕45部と乳化剤（1）0.3部の混合物の1/15を加え、重合開始剤KPS0.05部を添加して15分保持し、その後残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する単量体混合物の増加率で13%/時間の速度で連続的に添加し、その後1時間保持して最内層の重合を行い、ラテックスを得た。

【0049】次いで、このラテックスの存在下、重合開始剤KPS0.1部を加えた後、単量体混合物（b-1）55部と乳化剤（1）0.5部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で8%/時間の速度で連続的に添加し、その後2.5時間保持して中間層の重合を行った。

【0050】次いで、このラテックスの存在下、重合開始剤KPS0.05部を加え15分保持し、単量体混合物（c-1）80部を水に対する単量体混合物の増加率で10%/時間の速度で連続的に添加し、その後1時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。

【0051】次いで、このラテックスを酢酸カルシウム水溶液で凝固し、洗浄、脱水、乾燥を行い、多層構造アクリル重合体の粉末を得た。

【0052】得られた粉末45部と、MMA/MA（重量比97/3）から成る硬質メタクリル樹脂55部をヘンシェルミキサーで混合し、直径40mmの単軸押出機を用いて、シリンダー温度230～270℃、ダイ温度260℃で熔融混練し、得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物を射出成形あるいは押出成形して、試験片を得た。

【0053】<実施例2>還流冷却器付き反応容器に、イオン交換水300部を加え、80℃に昇温し、硫酸鉄(II)7水和物 6×10^{-5} 部、EDTA・2Na 1.5×10^{-4} 部、SFS0.3部を添加し、その後単量体混合物（a-2）40部、重合開始剤t-HH0.1部と乳化剤（1）1.2部の混合物の1/10を加えて15分保持し、その後残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する単量体混合物の増加率で8%/時間の速度で連続的に添加し、その後1時間保持して最内層の重合を行っ

た。

【0054】次いで、このラテックスの存在下、SFS0.3部を加え、単量体混合物（b-2）60部、重合開始剤t-HH0.2部と乳化剤（1）1部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で4%/時間の速度で連続的に添加し、その後2時間保持して中間層の重合を行った。

【0055】次いで、このラテックスの存在下、SFS0.2部を加えて15分保持し、その後単量体混合物（c-2）60部と開始剤t-HH0.1部を、水に対する単量体混合物の増加率で10%/時間の速度で連続的に添加し、1時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。この後は、実施例1と同様に操作して試験片を得た。

【0056】<実施例3>還流冷却器付き反応容器に、イオン交換水300部、炭酸ナトリウム0.09部、ほう酸0.9部を加え、80℃に昇温し、単量体混合物（a-3）40部と乳化剤（1）0.4部の混合物の1/10を加え、重合開始剤KPS0.05部を添加し15分保持し、その後残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する単量体混合物の増加率で8%/時間の速度で連続的に添加し、その後1時間保持して最内層の重合を行った。

【0057】次いで、このラテックスの存在下、重合開始剤KPS0.1部を加え、単量体混合物（b-3）60部と乳化剤（1）0.6部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で4%/時間の速度で連続的に添加し、2.5時間保持して中間層の重合を行った。

【0058】次いで、このラテックスの存在下、KPS0.05部を加えて15分保持し、その後単量体混合物（c-3）60部を水に対する単量体混合物の増加率で10%/時間の速度で連続的に添加し、1時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。この後は、実施例1と同様に操作して試験片を得た。

【0059】<比較例1>多層構造アクリル重合体の最内層に用いる単量体混合物を（a-4）に変更したこと以外は、実施例3と同様に操作して試験片を得た。

【0060】<実施例4>還流冷却器付き反応容器に、イオン交換水300部、炭酸ナトリウム0.09部、ほう酸0.9部を加え、80℃に昇温し、単量体混合物（a-5）35部と乳化剤（1）0.1部の混合物の1/8を加え、重合開始剤KPS0.05部を添加して15分保持し、その後残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する単量体混合物の増加率で8%/時間の速度で連続的に添加し、1時間保持して最内層の重合を行った。

【0061】次いで、このラテックスの存在下、重合開始剤KPS0.15部を加え、その後単量体混合物（b-5）65部と乳化剤（1）0.5部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で6%/時間の速度で連続

的に添加し、3時間保持して中間層の重合を行った。

【0062】次いで、このラテックスの存在下、KPS 0.05部を加えて15分保持し、その後単量体混合物(c-5)60部を、水に対する単量体混合物の増加率で10%/時間の速度で連続的に添加し、1時間保持し*

表 2

	単量体混合物 (部)												
	a-1	b-1	c-1	a-2	b-2	c-2	a-3	b-3	c-3	a-4	a-5	b-5	c-5
MMA	95		95	60.5		95	56		95	30	80		95
MA	5		5			5			5		20		5
BA		83		45	83		40	83		63		83	
St		17		4.5	17		4	17		7		17	
BDMA	3			3	0.2		3	0.25		3	1	0.3	
EDMA		2		0.5	1.5		0.3	1.5		0.3	0.5	1.5	
AMA													
DAM													
t-DM			1			0.5			0.5				0.3
n-OM													

<実施例5、比較例2、3>最内層を形成する単量体・乳化剤混合物の内、重合開始剤添加前に予め添加する比率を下記表3のように変更したこと以外は、実施例4と同様に操作して試験片を得た。

【0064】

【表3】

表 3

	重合開始剤添加前に添加する 単量体・乳化剤混合物の比率
実施例5	1/15
比較例2	1/2
比較例3	1/1

<実施例6、比較例4>重合開始剤添加後に最内層を形成する単量体・乳化剤混合物を添加する際の水に対する単量体混合物の増加率(添加速度)を下記表4のように変更したこと以外は、実施例4と同様に操作して試験片を得た。

【0065】

【表4】

表 4

	単量体混合物の増加率 (%/時間)
実施例6	12
比較例4	18

<実施例7>最内層の重合までは実施例4と同様に実施し、このラテックスの存在下、硫酸鉄(II)7水和物 2.5×10^{-5} 部、EDTA $\cdot 2Na$ 7.5×10^{-5} 部、SFSO₂4部を加えて15分間保持し、その後単量体混合物(b-5)65部、重合開始剤CHPO₂15部と乳化剤(1)0.5部の混合物を、水に対する

* 最外層の重合を行い、多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。この後は、実施例1と同様に操作して試験片を得た。

【0063】

【表2】

単量体混合物の増加率で6%/時間の速度で連続的に添加し、3時間保持して中間層の重合を行った。

【0066】次いで、このラテックスの存在下、SFSO₂2部を加えて15分保持し、その後単量体混合物(c-5)60部と重合開始剤t-HHO₂1部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で10%/時間の速度で連続的に添加し、1時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。この後は、実施例4と同様に操作して試験片を得た。

【0067】<比較例5>中間層の重合の際に添加する重合開始剤をDBPに変更したこと以外は、実施例7と同様に操作して試験片を得た。

【0068】<比較例6>中間層の重合の際に添加する重合開始剤KPSの量を0.05部に変更したこと以外は、実施例4と同様に操作して試験片を得た。

【0069】<比較例7>還流冷却器付き反応容器に、イオン交換水300部、炭酸ナトリウム0.09部、ほう酸0.9部を加え、80℃に昇温した後、単量体混合物(a-5)20部と乳化剤(1)0.57部の混合物の1/8を加え、重合開始剤KPS0.03部を添加し、15分保持し、その後残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する単量体混合物の増加率で8%/時間で連続的に添加し、その後1時間保持して最内層の重合を行った。

【0070】次いで、このラテックスの存在下、重合開始剤KPS0.18部を加え、その後単量体混合物(b-5)80部と乳化剤(1)0.62部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で6%/時間の速度で連続的に添加し、その後3時間保持して中間層の重合を行った。この後は、実施例1と同様に操作して試験片を得た。

【0071】<実施例8>還流冷却器付き反応容器に、イオン交換水300部、炭酸ナトリウム0.09部、ほう酸0.9部を加え、80℃に昇温し、その後単量体混合物(a-5)55部と乳化剤(1)0.19部の混合

物の1/8を加え、重合開始剤KPS0.08部を添加して30分保持し、その後残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する単量体混合物の増加率で8%/時間の速度で連続的に添加し、2時間保持して最内層の重合を行った。

【0072】次いで、このラテックスの存在下、重合開始剤KPS0.10部を加え、その後単量体混合物（b-5）45部と乳化剤（1）0.27部の混合物を、水に対する単量体混合物の増加率で6%/時間の速度で連続的に添加し、その後2時間保持して中間層の重合を行った。この後は、実施例1と同様に操作して試験片を得た。

【0073】＜実施例9、10、比較例8＞中間層を形成する単量体・乳化剤混合物を添加する際の水に対する単量体混合物の増加率（添加速度）を下記表5のように変更したこと以外は、実施例4と同様に操作して試験片を得た。

【0074】

【表5】

表 5

	単量体混合物の増加率 (%/時間)
実施例9	8
実施例10	4
比較例8	15

20

* その部数下記表6のように変更したこと以外は実施例4と同様に操作して試験片を得た。

【0075】

【表6】

表 6

	最外層 単量体混合物	
	組 成	添加部数(部)
実施例11	MMA 95 MA 5 t-DM 0.15	60
実施例12	MMA 95 MA 5 t-DM -	80
実施例13	MMA 95 MA 5 t-DM 0.5	110

以上の各例で得た試験片の評価結果および完全被覆率、グラフト率を一括して表7に示す。

【0076】

【表7】

＜実施例11～13＞最外層を形成する単量体混合物と*

表 7

	完全被覆率(%)	(A)/(B)	(A+B)/(C)	グラフト率(%)	落球衝撃強度(kgfmm)	耐衝撃白化性	歪み(%)
実施例1	34	45/55	100/80	35	850	○	1.0
実施例2	42	40/60	100/60	38	1150	○	0.7
実施例3	48	40/60	↑	39	1250	○	0.7
比較例1	38	↑	↑	38	740	××	1.7
実施例4	37	35/65	↑	36	900	○	1.0
実施例5	35	↑	↑	37	850	○	1.2
比較例2	26	↑	↑	37	630	×	1.6
比較例3	21	↑	↑	37	580	×	1.6
実施例6	34	↑	↑	36	830	○	1.1
比較例4	25	↑	↑	35	620	×	1.5
実施例7	35	↑	↑	39	860	○	1.2
比較例5	24	↑	↑	37	630	×	1.7
比較例6	23	↑	↑	35	620	×	1.9
比較例7	28	20/80	↑	42	750	××	2.0
実施例8	31	55/45	↑	34	790	×	1.2
実施例9	33	35/65	↑	35	800	○	1.1
実施例10	39	↑	↑	40	970	○	0.9
比較例8	19	↑	↑	34	530	×	1.8
実施例11	38	↑	↑	50	850	◎	1.0
実施例12	38	↑	100/80	65	820	◎	1.0
実施例13	38	↑	100/110	70	810	◎	1.0

【0077】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の多層構造アクリル系重合体は、メタクリル樹脂組成物等の熱可塑性

樹脂組成物に配合することにより、その落球・落錘強度、耐衝撃白化性、透明性等を著しく向上することができる。また、この多層構造アクリル系重合体を含む本発

明のメタクリル樹脂組成物は、上記諸物性が非常に優れた樹脂材料である。

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 11 年（1999）11 月 2 日

【公開番号】特開平 10-338723
 【公開日】平成 10 年（1998）12 月 22 日
 【年通号数】公開特許公報 10-3388
 【出願番号】特願平 9-150786
 【国際特許分類第 6 版】

C08F 285/00
 C08L 33/10
 51/00

【F I】

C08F 285/00
 C08L 33/10
 51/00

【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 12 月 24 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】また、実施例において、各略号は以下の化合物を示す。

MMA：メチルメタクリレート

MA：メチルアクリレート

BA：n-ブチルアクリレート

AMA：アリルメタクリレート

DAM：ジアリルマレート

St：スチレン

EDMA：エチレングリコールジメタクリレート

BDMA：1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート

n-OM：n-オクチルメルカプタン

t-DM：t-ドデシルメルカプタン

KPS：過硫酸カリウム

CHP：クメンヒドロパーオキシサイド

t-HH：t-ヘキシルヒドロパーオキシサイド

DBP：ジ-tert-ブチルパーオキシサイド

EDTA・2Na：エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 2 水和物

SFS：ソディウムフォルムアルデヒドスルホキシレート

乳化剤（1）：モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸 40% とジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸 60% 混合物 の水酸化ナトリウム部分中和物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】次いで、このラテックスの存在下、KPS 0.05 部を加えて 15 分保持し、その後単量体混合物（c-3）60 部を水に対する単量体混合物の増加率で 10%/時間の速度で連続的に添加し、1 時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。この後は、実施例 1 と同様に操作して試験片を得た。